

## UPE

### **Proposition de sujet de thèse pour la rentrée 2020 – ED SIE N° 531**

*Merci de tout renseigner ce qui est demandé*

Date limite de candidature : 15/03/2020 pour début du doctorat le 1/05/2020 ou le 1/06/2020

Directeur de thèse (impérativement HDR) : Christopher Cantrell

Co encadrement : Vincent Michoud

Modalités d'encadrement, de suivi de la formation et d'avancement des recherches du doctorant :

Le doctorant travaillera au LISA sous la direction de Christopher Cantrell et la co-direction de Vincent Michoud. Le doctorant sera formé par son encadrement ainsi que par les ingénieurs du Département Technique du LISA pour le déploiement et l'utilisation de l'instrumentation utile à son projet de thèse, ainsi que sur l'analyse des données découlant des mesures effectuées.

Un comité de thèse composé de l'équipe d'encadrement ainsi que de chercheurs extérieurs et internes au laboratoire sera mis en place afin de suivre de manière régulière l'avancée des travaux du doctorant. Le doctorant bénéficiera également des conseils et des échanges avec l'ensemble de l'équipe MEREIA (« Mesures Et Réactivité des Espèces d'Intérêt Atmosphérique ») du LISA au sein de laquelle il travaillera.

Par ailleurs, son travail de thèse sera également suivi par le comité interne des thèses (CIT) du LISA et il devra notamment donner dans ce cadre deux séminaires internes au LISA durant la première et troisième année de sa thèse.

Titre en français : Make Our Planet Great Again : impact du mélange de masses d'air anthropiques et biogéniques sur la chimie des composés organiques

Titre en anglais : Make Our Planet Great Again: impact of mixed anthropogenic/biogenic air masses on organic atmospheric chemistry

Mots clés en français (2 minimum et jusqu'à 6) : photochimie, campagne de terrain, chimie atmosphérique, chimie analytique, composés organiques oxygénés

Mots clés en anglais (2 minimum et jusqu'à 6) : photochemistry, field observations, atmospheric chemistry, analytical chemistry, oxygenated organic compounds

Présentation détaillée du projet doctoral en français :

Les composés qui sont émis dans l'atmosphère sont soumis à des processus chimiques multiphasiques et des processus physiques qui conduisent à leur transformation en produits secondaires variés tels que l'ozone ou les aérosols organiques secondaires. Ces processus d'oxydation chimiques dans l'atmosphère sont principalement contrôlés par des radicaux, tels que les radicaux HO<sub>x</sub>, qui sont des espèces extrêmement réactives. En fonction des conditions rencontrées, les produits secondaires formés peuvent affecter de manière négative la qualité de l'air et donc la santé humaine ou les écosystèmes. Il est donc primordial de comprendre les déterminants contrôlant les processus conduisant à la conversion des composés depuis leurs émissions jusqu'à leurs transformations en produits secondaires et entraînant par la même occasion la production d'ozone, de composés oxygénés et de particules.

Des différences importantes dans la chimie des masses d'air issues d'environnements anthropiques ou biogéniques ont été observées, bien que les études concernées ne se soient bien souvent focalisées que sur la production d'ozone (Trainer et al., 1993; Kleinman et al., 1994). Les masses d'air urbaines sont caractérisées généralement par des niveaux de NO<sub>x</sub> élevés et par des Composés Organiques Volatiles (COV) issus de processus de combustion d'énergies fossiles et d'activités industrielles. Les masses d'air d'origine biogéniques sont pour leur part caractérisées par des niveaux de NO<sub>x</sub> plus faibles et contiennent des COV principalement insaturés tels que l'isoprène (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), les monoterpènes (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>), et les sesquiterpènes (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>). Ces composés organiques sont en général beaucoup plus réactifs avec les oxydants atmosphériques que ne le sont les composés anthropiques. Ainsi, les masses d'air mélangées peuvent avoir des taux de production d'oxydants ou des rendements en aérosols organiques secondaires très différents de ceux des masses d'air

anthropiques ou biogéniques. Des études conduites dans des mégapoles telles que Paris (Butler, 2008; Beekmann et al., 2015), Mexico City (Molina et al., 2010), Los Angeles (Parrish et al., 2011), et des mégapoles chinoises (Chan and Yao, 2008) ont conduit à des avancées significatives dans notre compréhension de l'évolution chimique des panaches urbains. Néanmoins, des questions scientifiques importantes demeurent notamment sur comment les masses d'air mixtes anthropiques/biogéniques modifient la composition des panaches urbains et ainsi leurs impacts.

L'objectif de ce travail de thèse est ainsi d'améliorer notre compréhension des processus chimiques impliqués dans l'oxydation des composés organiques atmosphériques et d'évaluer comment ces processus impactent la formation d'aérosol organiques secondaires notamment quand les panaches urbains se mélangent à des masses d'air rurales ou forestières influencées par des émissions biogéniques. Ce travail de thèse reposera sur une campagne de terrain intensive qui aura lieu à l'été 2022 et qui impliquera un déploiement multiplateforme (plusieurs sites au sol, des plateformes mobiles et un avion de recherche ; voir Figure 1). La mesure de composés organiques volatiles fortement oxydés sera réalisée au cours de la campagne et sera utilisée en combinaison avec les autres observations pour atteindre les objectifs fixés pour cette thèse.

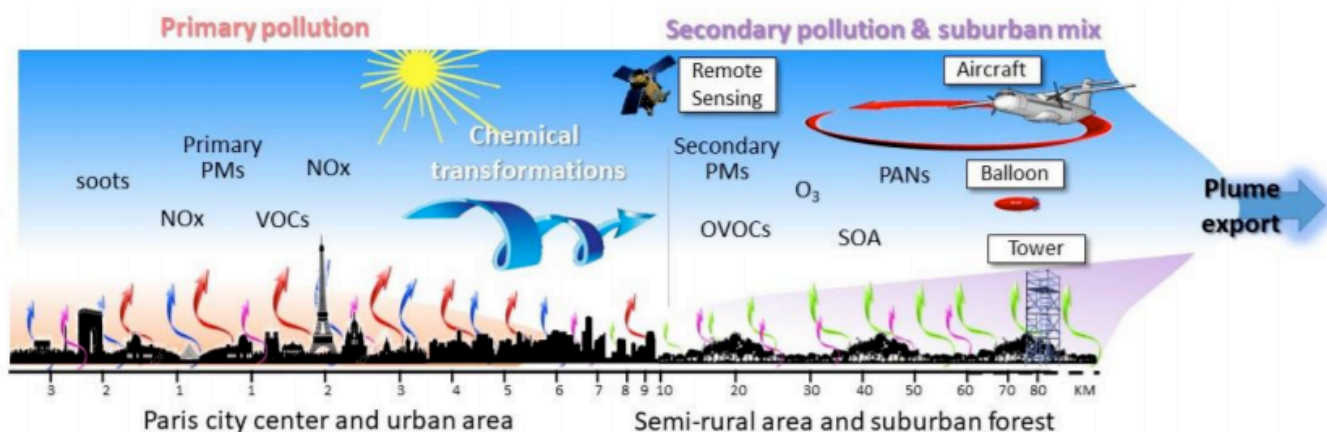


Figure 1 : Schéma de principe de la stratégie de déploiement instrumentale de la campagne ACROSS 2022

#### Présentation détaillée du projet doctoral en anglais :

Chemical compounds that are released into the atmosphere undergo a variety of multi-phase chemical and physical processes leading to their transformation into many products such as ozone or secondary organic aerosol. Chemical oxidation processes in the atmosphere are mainly controlled by radicals, such as HOx radicals, which are highly reactive species. Depending on the conditions, the secondary products formed can negatively affect air quality and thus human and ecosystem health. It is critically important to understand the factors that control the pathways by which compounds are converted from their emitted forms into new states while leading to production of ozone, oxidized substances, and particles.

Important differences in the chemistry of mixed anthropogenic/biogenic air masses have been reported, although these have often focused only on ozone production (Trainer et al., 1993; Kleinman et al., 1994). Urban air masses are characterized by high NOx levels and by VOCs from fossil fuels and industrial processes. Air of biogenic origin generally has lower NOx levels and contains VOCs that are usually unsaturated, including isoprene (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), monoterpenes (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>), and sesquiterpenes (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>). These organic compounds are generally more reactive toward oxidation than those of anthropogenic origin. Mixed air masses can have oxidant production rates and yields of secondary organic aerosols significantly different from anthropogenic or biogenic ones. Studies conducted in megacities such as Paris (Butler, 2008; Beekmann et al., 2015), Mexico City (Molina et al., 2010), Los Angeles (Parrish et al., 2011), and Chinese megacities (Chan and Yao, 2008) have led to significant advances in our understanding of chemical evolution in urban plumes. However, important scientific questions remain on how mixed anthropogenic/biogenic air masses modify the composition of urban plumes and hence their impacts.

The objective of this thesis work is thus to improve our understanding of the chemical processes involved in the oxidation of atmospheric organic compounds and to assess how these processes impact the formation of secondary organic aerosols, especially when urban plumes mix with rural air masses influenced by biogenic emissions. This work will rely on an intensive field campaign which will be conducted in summer 2022 and will involve multi-platform deployment (ground sites, mobile platform, and aircraft, see Figure 1). Measurements of highly oxidized volatile organic compounds will be conducted during the campaign and will be used in combination with other observations to achieve the objectives of the PhD.

### Contexte :

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ACROSS (chimie atmosphérique des forêts suburbaines) qui a été financé par le programme de recherche prioritaire (PIA) « Make Our Planet Great Again »<sup>2</sup> de l'ANR, à l'initiative de la présidence de la République. Le projet ACROSS vise à élucider les détails de l'évolution des propriétés des polluants atmosphériques au cours de leur transit au sein du panache des grandes agglomérations lorsqu'ils se mélangent aux émissions biogéniques environnantes.

### Méthode :

Ce travail de thèse consiste à étudier les processus chimiques d'oxydation des composés organiques atmosphériques impactant leur devenir notamment lors du mélange des masses d'air urbaines et donc anthropisées avec des masses d'air influencées par des émissions biogéniques. La méthodologie mise en place dans ce travail de thèse s'appuiera sur une campagne de terrain multi-plateformes (sites au sol, plateformes mobiles, avion de recherche) qui se déroulera à l'été 2022 et visant à documenter l'évolution du panache parisien et qui sera précédée d'une pré-campagne de préparation à l'été 2021.

Le doctorant disposera pour son étude d'instruments disponibles au laboratoire pour la mesure des composants chimiques de l'atmosphère mais également d'un nouvel instrument dédié spécifiquement à la mesure des composés organiques volatils fortement oxydés qui sera central dans ce travail de thèse. Ce nouvel instrument repose sur la spectrométrie de masse en ligne couplée à une méthode d'ionisation chimique (CIMS). Les données acquises seront sujettes à une procédure de contrôle qualité qui passera par une caractérisation fine des instruments déployés sur le terrain et qui sera réalisée par le doctorant avec l'appui de ses encadrants.

Ces données seront ensuite combinées avec l'ensemble des données récoltées au cours des campagnes pour étudier notamment la contribution des composés organiques oxygénés à la formation d'aérosols organiques secondaires.

### Résultats attendus :

Ce travail de thèse conduira à l'amélioration de notre compréhension des processus chimiques d'oxydation affectant la qualité de l'air lorsque les panaches urbains se mélangent avec les masses d'air rurales et/ou périurbaines soumises à des émissions biogéniques. Les observations conduites au cours des campagnes qui se dérouleront lors de cette thèse permettront de tester les schémas chimiques utilisés dans les modèles numériques de qualité de l'air, et il est attendu que cela permette l'identification de processus manquants ou mésestimés entraînant l'amélioration des performances de ces modèles. En définitive, ce travail de thèse doit conduire à l'amélioration des stratégies de contrôle de la qualité de l'air à l'échelle de l'Île de France.

### Références bibliographiques :

Beekmann, M. et al., In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris megacity, *Atmos. Chem. Phys.*, 15 9577-9591, doi: 10.5194/acp-15-9577-2015, 2015.

Butler, D., Megacity project weeks to gauge urban pollution, *Nature*, 455, 142-143, 2008.

Chan, C. K. and Yao, X. H.: Air pollution in mega cities in China, *Atmos. Environ.*, 42, 1–42, 2008.

Kleinman, L.I., Lee, Y.-N., Springston, S.R., Nunnermacker, L., Zhou, X., Brown, R., Hallock, K., Klotz, P., Leahy, D., Lee, J.H., Newman, L., Ozone formation at a rural site in the southeastern United States. *J. Geophys. Res.*, 99, 3469-3482, 1994.

Molina, L. T., Madronich, S., Gaffney, J. S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J. L., Lamb, B., Osornio-Vargas, A. R., Russell, P., Schauer, J. J., Stevens, P. S., Volkamer, R., and Zavala, M.: An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and

---

<sup>1</sup> <http://www.lisa.u-pec.fr/projets?id=1243>

<sup>2</sup> [https://www.makeourplanetgreatagain.fr/Media/Default/MOPGA/DP\\_laureats\\_mopga\\_11-12-2017\\_ENG\\_def\\_867179.pdf](https://www.makeourplanetgreatagain.fr/Media/Default/MOPGA/DP_laureats_mopga_11-12-2017_ENG_def_867179.pdf), pg 12.

transformation, Atmos. Chem. Phys., 10, 8697–8760, doi:10.5194/acp-10-8697-2010, 2010.

Parrish, D. D., Singh, B. H., and Molina, L. T.: Air quality progress in North American megacities: A review, Atmos. Environ., 45, 7015–7025, 2011.

Trainer, M., Parrish, D.D., Buhr, M.P., Norton, R.B., Fehsenfeld, F.C., Anlauf, K.G., Bottenheim, J.W., Tang, Y.Z., Wiebe, H.A., Roberts, J.M., Tanner, R.L., Newman, L., Bowersox, V.C., Maughner, J.M., Olszyna, K.J., Rodgers, M.O., Wang, T., Berresheim, H., Demerjian, K., Correlation of ozone with NOy in photochemically aged air, J. Geophys. Res., 98, 2917-2926, 1993.

Conditions scientifiques matérielles (conditions de sécurité spécifiques) et financières du projet de recherche :

Ce sujet de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ACROSS (Atmospheric ChemistRy Of the Suburban foreSt) lauréat du programme de recherche prioritaire (PIA) « Make Our Planet Great Again » de l'ANR. A ce titre, ce sujet de thèse est entièrement financé par l'Université Paris-Est Créteil (UPEC).

Ouverture Internationale éventuelle :

Oui

Collaborations envisagées éventuelles :

Ce sujet de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ACROSS (Atmospheric ChemistRy Of the Suburban foreSt) lauréat du programme de recherche prioritaire (PIA) « Make Our Planet Great Again » de l'ANR. Ce projet s'articule autour de campagnes de terrain intensives auxquels de nombreux laboratoires de recherche français et étrangers, travaillant sur le thème de la physico-chimie atmosphérique, seront impliqués. Le doctorant sera donc amené à interagir et collaborer avec ces derniers.

Objectifs de valorisation des travaux de recherche du doctorant : diffusion, publication et confidentialité, droit à la propriété intellectuelle,... :

Les travaux de thèse seront valorisés via la rédaction de plusieurs articles scientifiques à l'échelle de la thèse ainsi que par la participation du doctorant à des conférences scientifiques nationales et internationales au cours desquelles ses résultats et travaux de recherche seront présentés.

Caractère confidentiel des travaux :

~~OUI~~

NON

Financement du projet doctoral :

Financement UPEC acquis dans le cadre du projet ACROSS lauréat du programme MOPGA de l'ANR.

Profil et compétences recherchées en français :

Diplômé d'un master de chimie ou physico/chimie et possédant des connaissances solides en sciences de l'atmosphère ainsi qu'en chimie analytique.

Le candidat doit par ailleurs avoir un bon niveau en anglais (oral et écrit). Un bon niveau en français serait également apprécié.

Profil et compétences recherchées en anglais :

The candidate must be graduated with a masters of chemistry or physics and have strong knowledge of atmospheric sciences and analytical chemistry.

The candidate must have a good capability to communicate in English and a good knowledge of French would also be appreciated.

Avez-vous un candidat et souhaitez-vous lui réserver ce projet ?

~~OUI~~

NON